

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 416 369 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116021.8

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 292/00, C08F 2/44,
C09D 151/10**

(22) Anmeldetag: 22.08.90

(30) Priorität: 05.09.89 DE 3929422

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Frankfurter Strasse 250 Postfach 4119
W-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Prengel, Constanze, Dr.
Mainzer Strasse 14
W-6108 Weiterstadt(DE)
Erfinder: Franz, Klaus-Dieter, Dr.
Insterburger Strasse 12
W-6233 Kelkheim(DE)
Erfinder: Dietz, Johann, Dr.
W-6057 Dietzenbach(DE)

(54) Polymerumhüllte plättchenförmige Substrate.

(57) Polymerumhüllte plättchenförmige Substrate, erhältlich durch Polymerisation eines organischen Monomersystems, welches durch organische Kupplungsreagenzien oberflächenmodifizierte plättchenförmige Substrate enthält, eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung in Formulierungen wie Lacken, Farbstoffen und Kunststoffen.

EP 0 416 369 A2

POLYMERUMHÜLLTE PLÄTTCHENFÖRMIGE SUBSTRATE

Die Erfindung betrifft polymerumhüllte plättchenförmige Substrate, erhältlich durch Polymerisation eines organischen Monomersystems, welches durch organische Kupplungsreagenzien oberflächenmodifizierte plättchenförmige Substrate enthält.

Plättchenförmige Substrate, d.h. Materialien mit einer im Vergleich zu Länge und Breite relativ geringen Dicke, werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. So werden z.B. plättchenförmige Mineralien, wie z.B. Kaolin, Glimmer oder Talk, in feinteiliger Form als Füller für Kunststoffe eingesetzt. Plättchenförmige Pigmente, wie z.B. mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen oder plättchenförmiges Eisenoxid oder Wismutoxychlorid, finden sowohl zur Pigmentierung von z.B. Lacken, Farben, Kunststoffen und dergleichen als auch in kosmetischen Zubereitungen Verwendung.

Die immer größer werdende Einsetzbarkeit plättchenförmiger Substrate in unterschiedlichen technischen Bereichen erfordert zunehmend die Entwicklung oberflächenmodifizierter Substrate, um letztlich die Verträglichkeit der Substrate mit weiteren Komponenten innerhalb technischer Zusammensetzungen zu gewährleisten.

Ein grundsätzliches Problem ist die starke Neigung von solchen plättchenförmigen Substraten zur Bildung von Agglomeraten, in denen die Substrate stapelförmig und kartenhausähnlich aufeinander liegen und aufgrund von starker Adhäsion nur schwer wieder zu separieren sind. Dies ist um so schwerwiegender als bei der Einarbeitung von plättchenförmigen Substraten in Zubereitungen wegen der leichten Zerstörbarkeit der dünnen Substrate keine hohen Scherkräfte ausgeübt werden dürfen.

So wurden unter anderem zahlreiche Methoden entwickelt, um das Problem der Einarbeitung von plättchenförmigen Pigmenten insbesondere in thermoplastische Kunststoffe zu lösen (DE-OS 26 03 211, DE-OS 32 21 044, DE-OS 36 27 329).

Weiterhin sind Beschichtungen mit Polysiloxanen zur verbesserten Witterungsbeständigkeit (DE 33 34 598) oder Silikonen (EP 0 224 978) bekannt. Die Verfahren sind jedoch teilweise zu aufwendig oder die beschichteten Pigmente sind nur begrenzt einsetzbar.

Die Behandlung von plättchenförmigen Substraten mit Kupplungsreagenzien wie Organotitanaten zur verbesserten Dispergierbarkeit in kosmetischen Zubereitungen und Organosilanen zur verbesserten "water resistance" sind zwar bekannt (EP 0 306 056 bzw. EP 0 268 918), polymerumhüllte Substrate jedoch nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es,

verbesserte Verfahren zur Polymerbeschichtung von plättchenförmigen Substraten aufzufinden. Insbesondere sollten die Substrate kompatibel für die verschiedensten technischen Formulierungen sein ohne dabei die typischen Eigenschaften plättchenförmiger Substrate einzubüßen. Es besteht unter anderem ein Bedürfnis nach plättchenförmigen, oberflächenmodifizierten Pigmenten, die ohne Verlust ihrer Pigmenteigenschaften in Formulierungen eingearbeitet werden können. Häufig dabei auftretende Nachteile sind etwa der Pigmentschock, d.h. Agglomeratbildung bei der Einarbeitung aufgrund von Unverträglichkeiten oder etwa Pigmentmigration.

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst. Es wurde nämlich gefunden, daß sich plättchenförmige Substrate in hervorragender Weise mit Polymersystemen umhüllen lassen, wenn sie vorher mit organischen Kupplungsreagenzien behandelt worden sind.

Gegenstand der Erfindung sind somit polymerumhüllte plättchenförmige Substrate, erhältlich durch Polymerisation eines organischen Monomersystems, welches durch organische Kupplungsreagenzien oberflächenmodifizierte plättchenförmige Substrate enthält.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Latexsysteme, die die erfindungsgemäßen Substrate enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Latexsysteme, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man plättchenförmige Substrate mit zur Hydrophobierung der Substratteilchen geeigneten organischen Kupplungsreagenzien behandelt, die so modifizierten Substrate in einer wäßrigen Lösung unter Zugabe eines Emulgators fein verteilt, wobei micellenartige Strukturen entstehen; danach mit Monomer und gegebenenfalls einem Initiator versetzt und polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der mit organischen Kupplungsreagenzien oberflächenmodifizierten plättchenförmigen Substrate oder der Latexsysteme, die solche Substrate enthalten, in Lacken, Farbstoffen und Kunststoffen.

Gegenstand der Erfindung sind letztlich Formulierungen, die die erfindungsgemäßen Substrate oder Latexsysteme enthalten.

Bevorzugte plättchenförmige Substrate zur erfindungsgemäßen Oberflächenmodifikation sind insbesondere Schichtsilikate und Oxide oder mit Oxiden beschichtete Materialien, da sie an der Oberfläche reaktive OH-Gruppen besitzen. Beispiele sind hierfür einerseits Glimmer, Talkum, Kaolin oder andere vergleichbare Mineralien, andererseits

auch plättchenförmiges Eisenoxid, Wismutoxychlorid und die als Perlglanzpigmente bekannten metalloxidbeschichteten Glimmer, sowie Aluminiumplättchen und oxidbeschichtete Aluminiumplättchen. Es können alle üblichen Perlglanzpigmente verwendet werden, z.B. Glimmerbeschichtungen mit farbigen oder farblosen Metalloxiden, wie TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 , ZnO und anderen Metalloxiden, allein oder in Mischung in einer einheitlichen Schicht oder in aufeinanderfolgenden Schichten. Diese Pigmente sind z.B. aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 und 32 35 017 bekannt. Weiterhin können die genannten plättchenförmigen Substrate auch mit organischen Farbstoffen bzw. Pigmentmolekülen beschichtet sein.

Als Kupplungsreagenzien, können entsprechende Verbindungen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in folgenden Publikationen beschrieben sind:

Edwin P. Plueddemann; Silane Coupling Agents; Plenum Press; New York, London (1982) und dort zitierte Literatur. Salvatore J. Monte, Gerald Suger- man; Ken-React Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents (1987) und dort zitierte Literatur. Dynasilan Haftvermittler, Organofunktionelle Silane, Technische Information Dynamit Nobel (1985). Lawrence B. Cohen, The Chemistry of Zirconaluminate Coupling Agents and their Application in High Solids Coatings, Waterborne and Higher-Solids Coatings Symposium, New Orleans, 1986. Lawrence B. Cohen, Corrosion Reduction in High Solids and Water-borne Coatings using Zirconaluminate Adhesion Promoters, Waterborne and Higher-Solids Coatings Symposium, New Orleans, 1988. Peter Z. Moles, The Application of Zirconium Compounds in Surface Coatings, Water-borne and Higher-Solids Coatings Symposium, New Orleans, 1987.

Geeignete Verbindungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Metallzentren wie Si, Ti, Zr oder Al, an die funktionelle organische Gruppen gebunden sind. Von den Silanen sind beispielsweise die kommerziell (Fa. Dynamit Nobel) erhältlichen DYNASYLAN®-Reagenzien geeignet. Es sind dies Alkoxysilanderivate mit zwei oder drei Alkoxyresten und ein bzw. zwei Alkylresten, an die auch zusätzlich funktionelle Gruppen gebunden sein können, beispielsweise Amino-, Mercapto-Methacryloxy- oder eine Nitrilgruppe oder ein Halogenrest wie Chlor. Geeignete Titanatkupplungsreagenzien sind beispielsweise die kommerziell (Fa. Kenrich Petrochemicals, Inc.) erhältlichen "KR"- oder "LICA"-Substanzen. Ähnlich zu den oben erwähnten Silanen sind diese Reagenzien Verbindun-

gen mit Alkoxyresten und gegebenenfalls zusätzlich durch funktionelle Gruppen substituierte Reste, die über Sauerstoff an das Metallzentrum gebunden sind. Die funktionellen Gruppen sind beispielsweise Amino-, Mercapto- oder Hydroxylgruppen.

Geeignete Zirkonat-Kupplungsreagenzien sind beispielsweise die als "KZ"- oder "LZ"-Reagenzien bei Kenrich Petrochemicals, Inc. erhältlichen Verbindungen, gegebenenfalls mit Amino- oder Mercaptogruppen. Weiterhin können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Substrate Zirkoniumaluminate, wie beispielsweise die bei Cavedon Chemical Co., Inc. erhältlichen entsprechenden "Cavco Mod"-Reagenzien eingesetzt werden. Für erfindungsgemäße Polymerumhüllungen mit Zirkoniumaluminaten als Kupplungsreagenzien sind insbesondere auch plättchenförmige Metallsubstrate geeignet, beispielsweise Al-, Cu-, Zn-Plättchen oder auch Legierungen.

Die Kupplungsreagenzien werden entweder direkt oder durch intensives Mischen von Substrat und Kupplungsreagens, vorzugsweise jedoch in organischen Lösungsmitteln oder im wässrigen Medium aufgebracht. Die Konzentration des Kupplungsreagens liegt dabei im Bereich von etwa 0,01 bis 20, vorzugsweise bei 0,1 bis 10 Gew%. Darüber hinaus lassen sich auch Mischungen von Kupplungsreagenzien einsetzen.

Die auf diese Weise oberflächenmodifizierten plättchenförmigen Substrate zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber unbehandelten Substraten aus.

Beispielsweise zeigen mit Silanen wie Aminoalkylalkoxysilanen oder 3-Glycidylxypropylsilan behandelte Perlglanzpigmente in Humidity- und Adhäsionstests durchweg bessere Ergebnisse als unbehandelte Pigmente.

Bevorzugte Titanat- und Zirkonatreagenzien sind die Monoalkoxytitanate (KR) wie KR TTS, KR 6, KR 7, KR 12, KR 26 S, KR 38 S und KR 44, die sogenannten Quat Titanate und Quat Zirkonate wie KR 138 D, KR 158 D, KR 238 T, KR 238 M, KR 238 A, KR 238 J, KR 262 A, LICA 38 J, LZ 38 J, die koordinierten Titanate und Zirkonate wie KR 41 B, KR 46 B, KR 55, KZ 55, die Neoalkoxytitanate wie LICA 01, LICA 09, LICA 12, LICA 38, LICA 44, LICA 97, LICA 99 und die Neoalkoxyzirkonate wie LZ 01, LZ 09, LZ 12, LZ 33, LZ 38, LZ 39, LZ 44, LZ 49, LZ 89 und LZ 97.

Die mit Quat Titanaten bzw. Zirkonaten behandelten Pigmente zeichnen sich durch teilweise sehr langes Absetzverhalten im Wasser aus. Dies wirkt sich beim Einarbeiten der Pigmente in Wasserlacken positiv aus. Neoalkoxyzirkonat-beschichtete Pigmente weisen teilweise erheblich geringere Photoaktivität auf als unbehandelte Pigmente.

Es können ferner auch Oxyacetat-Chelat-Titanate, A,B-Ethylen-Chelat-Titanate und

Cycloheteroatom-Titanate und -Zirkonate verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind die Quat Titanate und Quat Zirkonate, die koordinierten Titanate und Zirkonate sowie die Neoalkoxytitanate und -zirkonate.

Von den genannten Verbindungen sind KR TTS, KR 6, KR 7, KR 41 B und KR 55 zur Beschichtung von Pigmenten und anderen kosmetischem Material bekannt (EP 03 06 056).

Gegenstand der Erfindung sind damit auch Beschichtungen von plättchenförmigen Substraten mit allen anderen obengenannten Kupplungsreagenzien, insbesondere den Quat Titanaten und Quat Zirkonaten sowie koordinierten Zirkonaten und Neoalkoxyzirkonaten wegen der überraschenden und vorteilhaften Eigenschaften der beschichteten Substrate, beispielsweise der Pigmente.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere auch mit Zirkonaluminaten beschichtete plättchenförmige Substrate, wie beispielsweise Pigmente. Auch hier ist das Absitzverhalten der behandelten Pigmente im Wasser gegenüber den unbehandelten Pigmenten wesentlich verbessert. Insbesondere geeignet sind die oben erwähnten "Cavco Mod"-Reagenzien wie Cavco Mod APG, Cavco Mod CPG, Cavco Mod F, Cavco Mod C, Cavco Mod A, Cavco Mod CPM, Cavco Mod C-1PM, Cavco Mod M, Cavco Mod SPM, Cavco Mod APG-2, Cavco Mod MPM, Cavco Mod A PG-1 und Cavco Mod APG-3.

Die mit den genannten Kupplungsreagenzien beschichteten plättchenförmigen Substrate können vorteilhaft mit Polymersystemen umhüllt werden. Einerseits lassen sie sich problemlos aufgrund verbesserter Dispergierbarkeit in verschiedene Polymersysteme einarbeiten. Andererseits sind bei Verfahren wie der Emulsionspolymerisation stabile Latexsysteme herstellbar.

Das modifizierte plättchenförmige Substrat, beispielsweise ein Pigment, wird in einer wäßrigen Lösung, die einen Emulgator enthält, fein verteilt. Die Emulgatormoleküle lagern sich nun bevorzugt an den hydrophoben Pigmentteilchen so an, daß letztlich die hydrophilen Funktionen der Emulgatormoleküle in die wäßrige Phase zeigen. Es entstehen micellenartige Strukturen, die sich mit Monomer auffüllen, wenn die kritische Micellenkonzentration nicht oder nur geringfügig überschritten wird. Polymerisation findet dann, gegebenenfalls nach Zugabe eines Initiators, nahezu ausschließlich in den Pigmentmicellen statt. Die Menge des zuzusetzenden Monomers kann im Prinzip beliebig variiert werden. Aufgrund der sehr viel größeren Oberfläche der Micellen trifft ein in der wäßrigen Phase gebildetes Radikal sehr viel öfter auf eine mit Monomermolekülen gefüllte Micelle als ein in der Suspension schwimmendes Monomertröpfchen. Ver-

brauchte Monomere in der Micelle werden aus den Monomertröpfchen durch Diffusion nachgeliefert, so daß auch bei großer Monomerkonzentration Polymerisation praktisch nur im Micellenbereich abläuft. Die Monomermenge kann bis zu 100 Gew.% bezogen auf das Substratgewicht, in Einzelfällen jedoch wesentlich mehr betragen. (C.H.M. Caris et al., "Polymerization at the surface of inorganic sub-micron particles", XIX FATIPEX Kongreß, Aachen 1988). Basierend auf diesem Verfahrensprinzip lassen sich alle in Emulsion durchführbaren Polymerreaktionen, beispielsweise die Polymerisation und Copolymerisation von Acrylat, Methacrylat, Styrol, Vinylacetat, Butadien, Isopren, Acrylnitril, Vinylchlorid und dergleichen auf plättchenförmigen Substraten, die Initiatorgruppen tragen, ausführen. Die Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann geläufig und können beispielsweise entnommen werden aus: D.B. Braun et al. in "Praktikum der makromolekularen organischen Chemie", Hüthig-Verlag, Heidelberg 1979. Das auf der Pigmentoberfläche entstandene Polymer kann entweder physikalisch gebunden vorliegen oder über eine kovalente Bindung an eine funktionelle Gruppe des Kupplungsreagenz, beispielsweise eine Methacrylatgruppe als Comonomereinheit, an die Pigmentoberfläche geknüpft sein.

Der Polymergehalt der erfindungsgemäßen Substrate läßt sich beispielsweise durch die Wahl des Emulgators oder auch durch die Initiatormenge beeinflussen. Er läßt sich durch Pyrolyse der Produkte bestimmen. Als Emulgatoren können anionische, kationische und nichtionische Tenside verwendet werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumoleat, Silikonöl (z.B. MEK Art. 7742) und das als Tween 20 bekannte Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (MEK Art. 822184). In Einzelfällen sind auch Gemische verschiedener Emulgatoren von Vorteil.

Eine Steigerung des Polymergehaltes durch Nachbeschichtung eines Ausgangspigments mit basischem Aluminiumsulfat wurde ebenfalls beobachtet.

Die auf diese Weise hergestellten polymerumhüllten Pigmente zeichnen sich durch deutlich verbesserte Einarbeitbarkeit in Polymersysteme aus sowie durch verbesserte Witterungsbeständigkeit. Glanzverlust und Agglomeratbildung ist praktisch nicht zu beobachten.

Darüberhinaus ist es nicht erforderlich, die einpolymerisierten Substratpartikel zu isolieren. Die bei der Emulsionspolymerisation als Pigmentlatices anfallenden Substrat-/Polymerpartikel können direkt mit den Komponenten eines Wasserlacksystems auf Latexbasis gemischt werden. Die Polymerbeschichtung der plättchenförmigen Substrate kann dabei durch geeignete Wahl der Monomeren auf das Lacksystem optimal abgestimmt werden.

Durch das Mischen der abgestimmten Latices werden Unverträglichkeiten jeglicher Art sowie durch die Pigmentzugabe verursachte Störungen im Lacksystem (Pigmentschock) zum überwiegenden Teil oder sogar vollständig ausgeschlossen.

Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele:

Beispiel 1

Beschichtungen mit Kupplungsreagenzien

A) 200 g Iridin® 504 (mit Eisen(III)oxid beschichtetes Glimmerschuppenpigment der E. Merck, Darmstadt) werden in 4 l vollentsalztes (VE-)Wasser suspendiert. Die Reaktionssuspension wird dann unter kräftigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt. Mit 15%iger Natronlauge wird pH 6,5 eingestellt. Anschließend läßt man innerhalb 10 Min eine Lösung von 2 g DYNASYLAN® 1110 in 200 ml VE-Wasser zur Pigmentsuspension tropfen. Dabei wird der pH-Wert mit 5%iger Natronlauge bei 6,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird 30 Min bei 75 °C nachgerührt. Anschließend wird das Pigment über eine Filternutsche abgesaugt, 8x mit je 2 l VE-Wasser gewaschen und 16 h bei 100 °C getrocknet.

Analog wird Iridin® 225 (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerschuppenpigment der E. Merck, Darmstadt) beschichtet, jedoch bei pH 8.

Analog wird Iridin® 225 mit DYNASYLAN® MEMO bei pH 5,5 beschichtet.

Analog wird Iridin® 504 mit DYNASYLAN® GLY-MO bei pH 7 beschichtet.

Alle beschichteten Pigmente zeigen im Humiditytest (16 h bei 66 °C im Einsicht-Humiditytestlack durchgeführt) und im Adhäsionstest (Glitterschnitttest nach DIN 53 151 mit einem Du Pont-Lacksystem durchweg deutlich bessere Ergebnisse als die unbehandelten Pigmente.

B) 61,5 g LICA 38 J werden in 4500 ml VE-Wasser gelöst und auf 30 °C erwärmt. Anschließend werden portionsweise 1500 g Iridin® 504 in die Lösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wird 30 Min nachgerührt. Anschließend wird das Pigment abfiltriert, 3x mit je 4500 ml VE-Wasser gewaschen und 16 h bei 120 °C getrocknet. Anstelle von VE-Wasser kann die Behandlung auch in Dichlormethan, Toluol oder Isopropanol erfolgen. Dann wird jedoch bei Raumtemperatur gearbeitet.

Analog werden Beschichtungen mit KR 12, KR 138 D, KR 238 M, KR 238 J, KR 41 B, KR 46 B und LZ 38 auch jeweils an Iridin® 225 durchgeführt. Die letzten drei genannten Titankuppler werden, in Toluol gelöst, eingesetzt.

Die beschichteten Pigmente zeigen vergleich-

bare Humidity- und Adhäsionstestergebnisse wie unter A) beschrieben. Das mit LZ 38 beschichtete Pigment Iridin® 225 weist deutlich geringere Photoaktivität (Kronos-Photoaktivitätstest) auf als unbehandeltes.

C) 100 g mit 1 Gew.% SiO₂ und 1,3 Gew.% Al(OH)SO₄ beschichtetes Iridin® 504 werden in 2 l VE-Wasser suspendiert. Zur auf pH 4 eingestellten Reaktionssuspension wird dann innerhalb 30 Min. eine Lösung von 8,47 g Cavco Mod M 1 (= 2 % aktiver Komponente bzgl. 100 g Pigment) in 50 ml Isopropanol zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird eine Stunde nachgerührt. Anschließend wird das Pigment abfiltriert, 3x mit je 2 l VE-Wasser gewaschen und 16 h bei 105 °C getrocknet.

Das mit Cavco Mod M 1 behandelte Pigment läßt sich bei gleicher Menge in einem Drittel der Zeit sieben, verglichen mit unbehandeltem Pigment oder handelsüblichem Iridin® 504.

Analog wird mit SiO₂ und Al(OH)SO₄ beschichtetes Iridin® 504 gemäß der oben angegebenen Vorschrift mit den Zirkonaluminaten Cavco Mod APG, Cavco Mod CPG, Cavco Mod F, Cavco Mod C, Cavco Mod A, Cavco Mod CPM, Cavco Mod C-1PM, Cavco Mod M, Cavco Mod SPM, Cavco Mod APG-2, Cavco Mod MPM, Cavco Mod APG-1 und Cavco Mod APG-3 behandelt. Cavco Mod F und Cavco Mod SPM werden als Isopropanollösungen, alle anderen Zirkonaluminate als wäßrige Lösungen zugetropft.

Die mit Zirkonaluminaten behandelten Pigmente sind durchweg hydrophob. In wäßriger Suspension liegen sie ausgesprochen fein verteilt vor und zwar ohne Agglomerate oder Aggregate zu bilden. Das Absitzverhalten der behandelten Pigmente in Wasser ist wesentlich langsamer als das unbehandelter Pigmente.

Das in den folgenden Beispielen verwendete Wasser ist in allen Fällen vollentsalzt und unter Stickstoff ausgekocht.

Beispiel 2

40 g mit einem Monoalkoxytitanat (KR 12) beschichtetes Iridin® 225 werden in 250 ml Wasser suspendiert. Anschließend wird eine Lösung von 0,37 g Natriumdodecylsulfat (SDS) in 186 ml Wasser zugegeben. Die anfangs hydrophoben Pigmentteilchen sind jetzt hydrophil (Micellenbildung). Nach der Zugabe von 62 ml unter Stickstoff destilliertem Methylmethacrylat wird auf 60 °C erwärmt und kräftig gerührt. Danach wird eine Lösung von 1,16 g Kaliumperoxodisulfat in 40 ml Wasser zugegeben. Die Viskosität der Lösung steigt merklich an. Im Abstand von 10 Min werden kleine Proben entnommen und unter dem Interferenzkontrastmikroskop beobachtet. Eine Agglomeration der Pig-

mentteichen ist nicht zu beobachten. Nach etwa einer Stunde wird mit 700 ml Wasser verdünnt.

Man erhält ein stabiles Latexsystem, welches sich problemlos mit verschiedenen Acrylat- und Methacrylatwasserlacksystemen auf Latexbasis mischen läßt.

Analog erhält man gut bis sehr gut mit den genannten Wasserlacksystemen verträgliche Latexsysteme mit den nach 1A, 1B und 1C modifizierten Pigmenten Iriodin® 504 und Iriodin® 225.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 werden 40 g des nach Beispiel 1B (LICA 38 J) beschichteten Iriodin® 504 mit 40 g Polystyrol umhüllt.

Vor der Zugabe von Styrol wird die Reaktions-suspension noch mit 50 mg Natriumdihydrogenphosphat versetzt, da Styrol am besten in schwach alkalischem Medium polymerisiert. Es wird insgesamt 6 h bei 60 °C kräftig gerührt. Man erhält ein stabiles und mit anderen Latexsystemen auf Styrolbasis sehr gut verträgliches Latexsystem.

Analog werden polystyrolumhüllte modifizierte Pigmente mit den nach 1A, 1B und 1C beschichteten Pigmente hergestellt, die sich als stabile Latices ebenfalls gut bis sehr gut mit vergleichbaren Wasserlacksystemen mischen lassen.

Beispiel 4

10 g des nach 1C beschichteten (Cavco Mod M 1) Iriodin® 504 werden in 50 ml Wasser suspendiert. Anschließend wird eine Lösung von 0,5 g Natriumdodecylsulfat in 20 ml Wasser zugegeben und danach zur Pufferung 125 mg (0,32 mmol) Eisen(II)ammoniumsulfat und 125 mg Natriumpyrophosphat in 5 ml Wasser. Die Pufferlösung wurde zuvor etwa 15 Min auf 60-70 °C erwärmt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 20 ml (0,2 mol) unter Stickstoff destilliertes Isopren dazu und nach 15 Min. kräftigem Rühren 50 mg (0,21 mmol) Kaliumperoxodisulfat. Es wird etwa 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein mit vergleichbaren Latices gut verträgliches Latexsystem.

Analog werden mit nach 1A, 1B und 1C beschichteten Pigmenten ebenfalls gut verträgliche Latexsysteme erhalten.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 0,56 g SDS in 260 ml Wasser werden bei Raumtemperatur 30 g des mit 1,3 % Al(OH)SO₄ und 2,3 % DYNASILAN® MEMO beschichteten Pigments Iriodin® 225 gegeben. An-

schließend wird auf 60 °C erwärmt. Nach der tropfenweisen Zugabe von 3,2 ml Methylmethacrylat wird eine Lösung von 0,45 g Kaliumperoxodisulfat in 10 ml Wasser zugegeben und das Gemisch 90 Minuten bei 60 °C gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Restmonomer im Vakuum entfernt, das Produkt filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Man erhält ein weiches, leicht staubendes polymerumhülltes Pigment mit sehr langsamem Absitzverhalten in Wasser, Aceton, Ethanol und Toluol. Der Polymergehalt beträgt etwa 1,65 Gew. %.

Beispiel 6

Es wird analog Beispiel 5 gearbeitet, jedoch mit nur 0,09 g Kaliumperoxodisulfat. Der Polymergehalt beträgt etwa 0,5 Gew. %.

Beispiel 7

Es wird analog Beispiel 6 gearbeitet, jedoch werden vor der Monomierzugabe 2 ml Silikonöl (MEK Art. 7742) zugesetzt. Der Polymergehalt beträgt etwa 3,65 Gew. %.

Beispiel 8

Es wird analog Beispiel 6 gearbeitet, jedoch mit 0,93 g Natriumoleat als Emulgator. Der Polymergehalt beträgt etwa 1,55 Gew. %.

Beispiel 9

Es wird analog Beispiel 6 gearbeitet, jedoch mit 0,56 g des nichtionischen Tensids Tween 20 als Emulgator. Der Polymergehalt beträgt etwa 1,16 Gew. %.

Beispiel 10

Es wird analog Beispiel 5 gearbeitet, jedoch mit 0,93 g Natriumoleat als Emulgator. Der Polymergehalt beträgt etwa 2,12 Gew. %.

Ansprüche

1. Polymerumhüllte plättchenförmige Substrate, erhältlich durch Polymerisation eines organischen Monomersystems, welches durch organische Kupplungsreagenzien oberflächenmodifizierte plättchenförmige Substrate enthält.

2. Latexsystem, enthaltend Substrate nach Anspruch 1.

3. Verfahren zur Herstellung von Latexsystemen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man plättchenförmige Substrate mit zur Hydrophobierung der Substratteilchen geeigneten organischen Kupplungsreagenzien behandelt, die so modifizierten Substrate in einer wäßrigen Lösung unter Zugabe eines Emulgators fein verteilt, wobei micellenartige Strukturen entstehen, danach mit Monomer und gegebenenfalls einem Initiator versetzt und polymerisiert.

4. Verwendung von Substraten oder Latexsystemen nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2 in Formulierungen wie Lacken, Farbstoffen oder Kunststoffen.

5. Formulierungen, enthaltend Substrate oder Latexsysteme nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2.

20

25

30

35

40

45

50

55

7